

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173610

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/08	D	9271-4K		
C 0 1 G 55/00				
H 0 1 B 5/14	A			
13/00	5 0 3 B			

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-197962	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月29日	(72) 発明者	木内 正人 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技 術院大阪工業技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平5-210929	(72) 発明者	茶谷原 昭義 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技 術院大阪工業技術研究所内
(32) 優先日	平5(1993)8月2日	(74) 指定代理人	工業技術院大阪工業技術研究所長
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 透明導電性超薄膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 基体上に形成された遷移金属の少なくとも1種を含む膜厚1~200nmの透明導電性超薄膜; 及び気化した遷移金属の少なくとも1種を、真空中で励起状態の基体上に蒸着させて当該遷移金属の薄膜を形成することを特徴とする透明導電性超薄膜の製造方法。

【効果】 透明性、導電性及び耐環境性に優れた薄膜を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体上に形成された、遷移金属の少なくとも 1 種を含む膜厚 1 ~ 2 0 0 n m の透明導電性超薄膜。

【請求項 2】気化した遷移金属の少なくとも 1 種を、真空中で励起状態の基体上に蒸着させて当該遷移金属の薄膜を形成することを特徴とする透明導電性超薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、透明導電性超薄膜及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】透明導電性超薄膜は、液晶を用いた表示器の電極、ガラスの防曇用発熱体などに広く利用されている。

【 0 0 0 3 】一般に、透明導電性超薄膜は、透明性及び導電性を有することが基本的な特性として要求される。従って、上記特性を有する物質である酸化スズ、酸化インジウム等が上記薄膜の原材料として従来より用いられている。

【 0 0 0 4 】しかしながら、酸化スズ等は腐食し易く、耐環境性に欠けるため、例えば外気と触れるような部位などに上記薄膜を使用することができない。従って、その用途は極めて限られたものになる。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、特に耐環境性に優れた透明導電性超薄膜を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、遷移金属を含む特定の薄膜が優れた透明性、導電性及び耐環境性を有することを見出した。すなわち、本発明は、下記の透明導電性超薄膜及びその製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 7 】1. 基体上に形成された、遷移金属の少なくとも 1 種を含む膜厚 1 ~ 2 0 0 n m の透明導電性超薄膜。

【 0 0 0 8 】2. 気化した遷移金属の少なくとも 1 種を、真空中で励起状態の基体上に蒸着させて当該遷移金属の薄膜を形成することを特徴とする透明導電性超薄膜の製造方法。

【 0 0 0 9 】以下、本発明について詳細に説明する。

【 0 0 1 0 】本発明において、基体としては、薄膜を形成できる限り大きさ、形状、材質などは特に限定されないが、ガラス、セラミックス、有機高分子等が例示される。

【 0 0 1 1 】ガラスとしては、ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルカリガラスなどの酸化物ガラスが例示され、セラミックスとしては、アルミナ、マグネシア、ジルコニア等の結晶質酸化物が例示され、有機高分子とし

ては、ポリイミド、ポリエチレン、ポリビニルなどが例示でき、好ましくはポリメチルメタクリレート、カプトンなどが挙げられる。特に好ましい基体材料としては、ホウケイ酸ガラスが挙げられる。該基体は、液晶を用いた表示器の電極、ガラスの防曇用発熱体などの用途には、透明性を有するものが好ましい。透明性を有する基体とは、その透光性が 1 0 ~ 1 0 0 %、好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 % のものである。該透光性は可視光の透過率の測定値を基準とする。薄膜が、帯電防止膜などの透明性を必要としない用途に用いられる場合には、基体は透明でなくてもよい。

【 0 0 1 2 】本発明の透明導電性超薄膜は、遷移金属から構成される。この遷移金属は、共立出版（株）の化学大事典の周期律表において、I B、II B、IIIB ~ VII B、VIIIB の各族の元素を意味し、これらに含まれれば特に限定されないが、好ましくはチタニウム、バナジウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ロジウム、パラジウム、銀、ハフニウム、タンタル、タングステン、イリジウム、白金、金、ランタニド及びアクチニドに属する金属などが好ましく、特にチタニウム及び金が好ましい。該遷移金属は、金属単体として薄膜中に存在する場合もあるが、基体表面の励起に炭素、窒素、酸素、水素などのイオンビームを用いた場合には、その一部又は全部が炭化物、窒化物、酸化物、水素化物等の形態で存在する場合もある。薄膜の膜厚は、通常 1 ~ 2 0 0 n m 程度、好ましくは 1 ~ 1 0 0 n m 程度である。膜厚が 5 ~ 1 0 0 n m の範囲内にあると、導電性及び透明性の両方を有するため特に好ましい。また、膜厚が 1 0 ~ 5 0 n m の範囲内にあると上記特性が特に優れるため、好ましい。

【 0 0 1 3 】本発明の透明導電性超薄膜は、非晶質構造を有する場合が多いが、製造条件により結晶質の占める割合が多くなることもある。非晶質であっても結晶質であってもその特性にはほとんど影響しない。本発明の透明導電性超薄膜の透光性は、3 0 ~ 9 5 % 程度、好ましくは 5 0 ~ 9 5 % 程度であり、導電性は通常 0 . 1 ~ 1 0 0 k Ω / \square 程度、好ましくは 1 ~ 1 0 k Ω / \square 程度である。本発明の透明導電性超薄膜は、酸性水溶液への浸漬、塩水噴霧等によってもその機能を失わない程度の耐環境性を有する。

【 0 0 1 4 】次に、本発明の製造方法について説明する。まず、薄膜を形成させる基体の表面状態を励起状態にする。薄膜が形成される基体表面を励起させるには、基体にイオンビーム、プラズマ、電子ビーム、レーザーなどを照射すればよいが、基体表面が励起状態になる限り、他の励起状態形成手段を用いてもよい。照射条件は、基体の種類、遷移金属の種類、所望の膜厚等によって適宜設定すればよい。本発明にいう「励起状態」とは、具体的には基体表面が励起源を照射する前と比べ

て、より大きな熱運動エネルギーを持つ状態もしくはより大きな内部エネルギーを持つ状態になることをいう。イオンビーム、プラズマ、電子ビーム、レーザー等は、単独で基体表面に照射しても良く、2種以上を組み合わせ、照射してもよい。

【0015】基体表面の励起は、蒸着中にイオンビーム、プラズマ、電子ビーム、レーザーなどを連続的または間欠的に照射して励起状態を保つのが好ましい。間欠的に照射する場合、その照射頻度は1 Hz以上であればよく、10 Hz以上であれば好ましい。

【0016】イオンビームに用いるイオンとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン等の不活性ガスのイオン、あるいは炭素、窒素、酸素、水素などのイオンが挙げられる。特に、炭素又は窒素のイオンビームを用いる場合には、これらが遷移金属と反応して炭化物又は窒化物を形成し、薄膜の耐環境性を更に向上させることができるため好ましい。イオンビーム中に電子を混入し、全体として電氣的に中性又は陰性になっていてもよい。イオンビームの加速電圧は、通常約10V以上、好ましくは10V~100kVであればよい。

【００１７】プラズマとして、高周波方式、直流方式などが例示される。

【0018】レーザーとして、YAGレーザー、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザーが例示される。

【0019】本発明の方法では、励起状態の基体表面に気化させた金属を蒸着させ、透明導電性超薄膜を形成させる。蒸着は、特に限定されず、真空蒸着法、レーザーアブレーション法、イオンプレーティング法、イオンビームデポジション法、CVD法などの公知の蒸着方法が適用できる。

【００２０】本発明の蒸着方法で、真空中にメタン、エタンなどの炭化水素ガス、エタノールなどの有機物、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスあるいは窒素、水素などを導入した状態で遷移金属の蒸着を行えば、薄膜形成をより促進することができる。

【0 0 2 1】

【発明の効果】本発明の透明導電性超薄膜の製造方法によれば、気化した遷移金属を、真空中で励起状態にある基体上に蒸着させるため、従来の金属酸化物からなる薄膜とは異なる性質を持つ薄膜を得ることができる。

【００２２】本発明の透明導電性超薄膜は、遷移金属から構成された、膜厚１～２００ｎｍという非常に薄い膜であるため、優れた透明性及び導電性を有するとともに、優れた耐環境性をも発揮することができる。従って、上記薄膜は、その使用中に容易に酸化されたり、塩分に侵されたりすることはなく、良好な透明性及び導電性を発揮することができる。

【0023】また、本発明の製造方法において、蒸着中に絶えることなく連続的に基体を励起状態に維持すると、薄膜は基体と強く密着し、また、薄膜表面は、他の

製造方法で製造された薄膜よりも平滑となる。従って、本発明により耐環境性、透明性、電気伝導性に優れた薄膜を製造することができる。

【００２４】このような特性を持つ本発明の透明導電性超薄膜は、従来の薄膜よりも一層幅広い用途に用いることが可能となり、液晶表示素子用電極材料、防曇用発熱体はもとより、外気にさらされるブラウン管の帯電防止用コーティングなどの用途にも有用である。

【 0 0 2 5 】

10 【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0026】耐環境性の評価は、0.5%塩化ナトリウム水溶液の噴霧を1時間行い、その後、透明性及び電気伝導性の値の劣化が10%以下であると、耐環境性に優れていると判定した。また、上記の値の劣化が測定誤差範囲内であり、更に、0.1規定の塩酸水溶液での浸漬試験によっても、劣化が測定誤差範囲内であれば、耐環境性が特に優れているものと規定する。

【0027】 实施例 1

20 真空中において、熔融石英の基体に対し、窒素のイオンビームを照射した。イオンビームの加速電圧は10 kV、イオンビームの電流密度は、 0.1 mA/cm^2 であった。イオンビームの照射と同時に基体上に電子ビーム加熱法によってチタニウムを蒸着した。このときの蒸着速度は毎秒0.5 nm、蒸着時間は20秒間、蒸着膜厚は10 nmであった。

【0028】得られたチタニウム含有薄膜の表面の電気抵抗は $5\text{ k}\Omega/\square$ であり、導電性を有することが確認された。また、その透光性は85%であることから、上記薄膜が透明導電性薄膜であることが確認された。更に、上記薄膜について、塩化ナトリウム水溶液噴霧試験及び塩酸水溶液浸漬試験を行ったところ、その透明性及び導電性の変化はなく、耐環境性に特に優れていることも確認された。

【0029】上記薄膜の密着性を評価するために、薄膜の上にエポキシ樹脂を塗布し、直径3 mmの平らな頂部を持つスタッドを基体に垂直に接着した後、スタッドを基体の垂直方向に引っ張ったところ、3 Nの力で引っ張っても薄膜は剥離しなかった。従って、この薄膜は、基体に強く密着していることが明らかである。上記薄膜の表面を原子間力走査プローブ顕微鏡によって表面粗さを評価したところ、その表面粗さは2 nm以下であった。

【0030】比較例 1

比較のため、基体を励起しないで、窒素雰囲気中での蒸着により窒化チタニウム超薄膜の形成を試みた。 5×10^{-5} Torrの窒素分圧下で、 0.5 nm/秒 の蒸着速度により、チタニウムを石英基体上に40秒間供給した。この試料を調べたところ、チタニウムを石英基体上に40秒間供給した。この試料を原子間力走査プローブ顕微鏡で調べたところ、島状構造をしており、電気伝導

性はなかった。また、1日間大気中に放置したところ酸化され酸化チタニウムとなった。従って、基体を励起しなければ、所望の効果が得られないことが明らかである。

【0031】実施例2

真空中において、酸化アルミニウム単結晶の基体に対し、炭素のイオンビームを照射した。イオンビームの加速電圧は10kV、イオンビームの電流密度は0.1mA/cm²であった。イオンビームの照射と同時に基体上に電子ビーム加熱法によってバナジウムを蒸着した。このときの蒸着速度は毎秒1nm、蒸着時間は20秒間、蒸着膜厚は20nmであった。また、このとき同時にエキシマレーザーを50mJ、100Hzで照射した。

【0032】得られたバナジウム含有薄膜の表面の電気抵抗は6kΩ/□であり、導電性を有することが確認された。また、その透光性は75%であることから、上記薄膜が透明導電性薄膜であることが確認された。更に、上記薄膜について、塩化ナトリウム水溶液噴霧試験及び塩酸水溶液浸漬試験を行ったところ、その透明性及び導電性の変化はなく、耐環境性に特に優れていることも確認された。

【0033】実施例3

真空中において、透明なアクリル樹脂平板の基体に対し、炭素及び水素のイオンビームを照射した。イオンビームの加速電圧は10kV、イオンビームの電流密度は0.01mA/cm²であった。イオンビームの照射と同時に基体上に電子ビーム加熱法によって金を蒸着した。このときの蒸着速度は毎秒0.1nm、蒸着時間は100秒間、蒸着膜厚は10nmであった。

【0034】得られた金含有薄膜の表面の電気抵抗は1kΩ/□であり、導電性を有することが確認された。また、その透光性は70%であることから、上記薄膜が透明導電性薄膜であることが確認された。更に、上記薄膜について、塩化ナトリウム水溶液噴霧試験及び塩酸水溶液浸漬試験を行ったところ、その透明性及び導電性の変化はなく、耐環境性に特に優れていることも確認された。

【0035】実施例4

真空中において、酸化マグネシウムの基体に対し、YAGレーザーを100mWの強度で照射した。レーザーの照射と同時に基体上に電子ビーム加熱法によってジルコニウムを蒸着した。蒸着速度は毎秒0.5nm、蒸着時間は100秒間、蒸着膜厚は50nmであった。また、

蒸着中の真空容器内に、窒素ガスを導入し、その圧力を1×10⁻⁴Torrとした。これによって形成された、窒化ジルコニウム薄膜の表面抵抗は3kΩ/□であり、導電性を有することが確認された。また、その透光性は70%であることから、上記薄膜が透明導電性薄膜であることが確認された。更に、上記薄膜について、塩化ナトリウム水溶液噴霧試験及び塩酸水溶液浸漬試験を行ったところ、その透明性及び導電性の変化はなく、耐環境性に特に優れていることも確認された。

10 【0036】実施例5

真空中において、ホウケイ酸ガラスの基体に対し、10kVで加速したアルゴンイオンを、0.05mA/cm²の電流密度で照射した。イオンビームの照射と同時に基体上に電子ビーム加熱法によってハフニウムを蒸着した。蒸着速度は毎秒0.5nm、蒸着時間は100秒間、蒸着膜厚は50nmであった。このときの真空度は1×10⁻⁴Torrであったが、そのうちの5×10⁻⁵Torrは、窒素の導入による分圧であった。これによって形成された、窒化ハフニウム薄膜の表面抵抗は10kΩ/□であり、導電性を有することが確認された。また、その透光性は55%であることから、上記薄膜が透明導電性薄膜であることが確認された。更に、上記薄膜について、塩化ナトリウム水溶液噴霧試験及び塩酸水溶液浸漬試験を行ったところ、その透明性及び導電性の変化はなく、耐環境性に特に優れていることも確認された。

【0037】実施例6

真空中において、アルカリガラスの基体に対し、20kVで加速したヘリウムイオンを、0.1mA/cm²の電流密度で照射した。イオンビームの照射と同時に基体上に電子ビーム加熱法によってタングステンを蒸着した。蒸着速度は毎秒0.5nm、蒸着時間は100秒間、蒸着膜厚は20nmであった。このときの真空度は1×10⁻⁴Torrであったが、そのうちの5×10⁻⁵Torrは、メタンガスの導入による分圧であった。これによって形成された、炭化タングステン薄膜の表面抵抗は40kΩ/□であり、導電性を有することが確認された。また、その透光性は70%であることから、上記薄膜が透明導電性薄膜であることが確認された。更に、上記薄膜について、塩化ナトリウム水溶液噴霧試験及び塩酸水溶液浸漬試験を行ったところ、その透明性及び導電性の変化はなく、耐環境性に特に優れていることも確認された。

【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 8 月 1 0 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 0

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 0】比較例 1

比較のため、基体を励起しないで、窒素雰囲気中での蒸

着により窒化チタニウム超薄膜の形成を試みた。 5×10^{-5} Torr の窒素分圧下で、 0.5 nm/秒 の蒸着速度により、チタニウムを石英基体上に 4 0 秒間供給した。この試料を原子間力走査プローブ顕微鏡で調べたところ、島状構造をしており、電気伝導性はなかった。また、1 日間大気中に放置したところ酸化され酸化チタニウムとなった。従って、基体を励起しなければ、所望の効果が得られないことが明らかである。